

НОМЕР ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕНСИВНЫЙ ПАРАМЕТР АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Дрозд А.В.

1. Метрологические характеристики многокомпонентного анализа с использованием многоступенчатой экстракции.
 - 1.1 Построение систем уравнений при измерении аналитических сигналов в последовательных экстрактах и реэкстрактах.

Распределение веществ между не смешивающимися фазами в условиях термодинамического равновесия подчиняется известным законам равновесий в растворах. Для двухфазных экстракционных систем используют [1] константу распределения, K_D (1), коэффициент распределения, D (2), и степень экстракции (степень извлечения), R (3).

$$K_D = \frac{[\bar{A}_i]}{[A_i]} \quad (1)$$

$$D = \frac{C_{\bar{A}}}{C_A} \quad (2)$$

$$R = \frac{C_{\bar{A}} \bar{V}}{C_{\bar{A}} \bar{V} + C_A V} = \frac{D}{D+r} \quad (3)$$

где $[\bar{A}_i], [A_i]$ – равновесные концентрации i -й формы компонента А в органической и водной фазах, $C_A, C_{\bar{A}}$ – концентрации (общие, аналитические) компонента А в водной и органической фазах, r – соотношение объемов фаз $r = V/\bar{V} = V_{\text{водной}}/V_{\text{органической}}$.

При экстракционном выделении одного компонента из смеси оптимальным условием является $R_j \approx 1.00$, $R_j \rightarrow 0$, для $j > 1$. Если $R_1 < 1.0$, то для практически полного извлечения компонента используют несколько последовательных экстракций. В таком случае полнота извлечения равна сумме степеней извлечения после n последовательных экстракций (4):

$$R = \sum_{l=1}^n R_l = R_1 + (1-R_1)R_1 + \dots + (1-R_1)^{n-1}R_1, \quad (4)$$

где l – текущий индекс последовательной экстракции.

В случае, когда одновременно с выделяемым компонентом частично экстрагируется другой (другие) компонент (-ы), состав каждого последовательного экстракта можно записать через концентрации компонентов в водной фазе до экстракции и характеристики распределения компонентов в двухфазной системе:

$$c_{jl}^{extr} = c_{j0} (1 - R_j)^{l-1} R_j r, \quad (5)$$

где j -текущий индекс компонента, c_{j0} – концентрация j -го компонента в водной фазе до экстракции.

Измерение аналитического сигнала (F) в нескольких последовательных экстрактах позволяет сформировать невырожденную систему линейных уравнений относительно концентраций компонентов в водной фазе до экстракций:

$$\sum_{j=1}^m f_j (1 - R_j)^{l-1} R_j r_l c_{j0} = F_l, \quad (6)$$

где f_j – коэффициент чувствительности j -го компонента.

Поскольку измерения можно проводить как в органической, так и в водной фазе, а первоначально смесь компонентов может быть получена в органической фазе и затем подвергаться последовательным реэкстракциям, введем дополнительно индекс фазы – $p=0,1$; $p=0$ – измерению подвергают фазу, в которой компоненты находятся до экстракции (реэкстракции); $p=1$ – измерению подвергают фазу, в которую компоненты распределились в результате экстракции или реэкстракции. Так как любой последовательный экстракт можно подвергнуть реэкстракции, вводим индекс последовательной реэкстракции $k=0, \dots, n_1$.

Измерения аналитического сигнала оптическими методами предполагает использование основного интенсивного параметра – длин волн (λ_i), i – текущий индекс длин волн.

Таким образом, линейная система уравнений (7) относительно концентраций m компонентов, описанная в [2] в виде четырех систем, учитывает возможные сочетания измерений аналитического сигнала при двухфазном распределении веществ.

$$\sum_{j=1}^m f_{jpi} \cdot R_j^{k+p} \cdot (1 - R_j)^{l-p} \cdot c_{j0} \cdot r_{lk}^p = F_{klpi} \quad (7)$$

Обращая внимание на число индексов возле аналитического сигнала (F_{klpi}), можно утверждать, что спектры АС многомерны. Однако, учитывая, что число фаз равно 2, число последовательных экстракций (или реэкстракций) вряд ли может превышать 5, все изменения удобно объединить под номером последовательной экстракции (реэкстракции) и рассматривать аналитический сигнал как двумерный. При формировании матриц значений аналитических сигналов, преобразованных процедурами последовательных экстракций и реэкстракций, будем заполнять столбцы в порядке текущих индексов. Например, для функции $F(k,l,p,i)$ формируем двумерный массив $AS(N,i)$:

$$AS(N,i) = [F_{000i} \ F_{010i} \ F_{011i} \ F_{110i} \ F_{111i} \ F_{120i} \ F_{121i} \ F_{220i} \ F_{221i} \dots F_{klpi} \dots F_{n_1 n_0 i} \ F_{n_1 n_1 i}] \quad (8)$$

Первый столбец будет $F(0,0,0,i)$ – спектр значений АС от длин волн, измеренный в первоначальном растворе ($p=0$) до экстракций. Второй $F(0,1,0,i)$ – после первой экстракции в той же фазе. Третий – после первой экстракции в фазе, в которую компоненты экстрагируются $F(0,1,1,i)$, и так далее. Последние столбцы матрицы,

$F(n_1, n, 0, i)$, $F(n_1, n, l, i)$, содержат спектры АС от длин волн в двух фазах после n экстракций и n_1 реэкстракций.

Разумеется, при анализе одной системы все варианты реализовать достаточно сложно. При формировании системы уравнений следует обращать внимание на линейные зависимости между измерениями. Так, система трех уравнений для трех компонентов, сформированных на измерении АС в растворе до экстракции и в двух фазах после экстракции вырождена, поскольку два последних уравнения в сумме дают первое.

Погрешности определения компонентов зависят от сочетания их степеней экстракции. В свою очередь степень экстракции является функцией коэффициента распределения и соотношения объемов фаз.

Исследовать зависимости погрешностей определения можно на примере системы вида (7), в которой принято условие идентичности спектров АС всех компонентов в пределах интенсивного параметра – длин волн: $f_{jpi}=f$. Тогда отношение $F_{lkpi}/f = T_{lkpi}$ равно общей концентрации m компонентов в фазе p после l экстракций и k реэкстракций. Величина возле C_{j0} в уравнении (7) характеризует, во сколько раз изменяется концентрация j -го компонента в соответствующей фазе в сравнении с раствором до экстракции. Уравнение преобразуется к виду:

$$\sum_{j=1}^m \alpha_{jklp} \cdot c_{j0} = T_{klp} \quad (9)$$

Используя те же преобразования, что и в уравнении (8), сформируем матрицу $A(N, J)$

$$A(N, J) = \begin{bmatrix} \alpha_{1kl0} & \alpha_{2kl0} & \dots & \alpha_{mkl0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{1klp} & \alpha_{2klp} & \dots & \alpha_{mklp} \end{bmatrix}$$

Уравнение (9) в матричном виде:

$$A(N, J) \cdot C(J, 1) = T(N, 1) \quad (10)$$

В соответствии с классическим МНК:

$$C = [A^T A]^{-1} A^T T \quad (11)$$

А дисперсия МНК оценок:

$$S_C^2 = [A^T A]_{jj}^{-1} S_T^2 \quad (12)$$

где S_T^2 - дисперсия определения суммарной концентрации.

$$\hat{S}_c = \sqrt{\frac{S_c^2}{S_T^2}} = \sqrt{[A^T A]_{jj}^{-1}} \quad (13)$$

Прослеживая изменение значений диагональных элементов обратной матрицы $W = (A^T A)^{-1}$, можно изучить зависимости изменения относительной величины стандартного отклонения концентрации от степени экстракции компонентов [2].

Погрешность определения суммарной концентрации многими физико-химическими методами составляет 3-5%. Чтобы результат многокомпонентного анализа с использованием многоступенчатой экстракции не достигал статистического нуля, целесообразно принять ограничение - вклад экстракции (\hat{S}_C) в относительную погрешность одновременного определения компонентов не должен превышать 4 (то есть, относительная погрешность определения компонента не более, чем в четыре раза превышает относительную погрешность однокомпонентного анализа). В этом случае интервал значений $\hat{S}_C = 1\text{--}4$ определяет область приемлемых сочетаний степеней экстракции в анализе.

1.2. Многокомпонентный анализ при измерении аналитического сигнала в фазе, в которую переходят компоненты при экстракции или реэкстракции.

Двухкомпонентные системы. Если измерять аналитический сигнал в фазе, в которую переходят компоненты при экстракции или реэкстракции, формируют системы независимых линейных уравнений. Для двухкомпонентных систем при равенстве объемов фаз ($r=1$) планы измерений в матричном виде (табл. 1) симметричны:

Таблица 1. Парциальные коэффициенты α_1 и α_2 в уравнениях.

N – номер последовательной экстракции или реэкстракции.

N	Экстракция		Реэкстракция	
	α_1	α_2	α_1	α_2
1	R_1	R_2	$1-R_1$	$(1-R_2)$
2	$R_1(1-R_1)$	$R_2(1-R_2)$	$(1-R_1) R_1$	$(1-R_2) R_2$

5	$R_1(1-R_1)^4$	$R_2(1-R_2)^4$	$(1-R_1) R_1^4$	$(1-R_2) R_2^4$

Принимая $R_2=1,0$ при экстракции или $R_2=0$ при реэкстракции и изменяя переменную R_1 в диапазоне от 0 до 1,0 по уравнению (13) получаем зависимости изменения относительных погрешностей определения компонентов для двухкомпонентных систем. Такие зависимости для двух и пяти последовательных экстракций представлены на рис. 1 *A,B*. В рассматриваемом случае $R_{1(\text{опт.})}=0.5$ (для двух последовательных экстракций) и $R_{1(\text{опт.})}=0.41$ - для пяти. При R_1 близком к нулю, вклад экстракции в относительную погрешность $\hat{S}_{C_1} = 1.0$, то есть определение сводится

к однокомпонентному. При $R_1 \square R_2$ система уравнений стремится к вырожденной, и погрешности определения обоих компонентов сильно возрастают. Если определение обоих компонентов одинаково важно, то оптимальное значение $R_1 = 0.5$. При использовании пяти последовательных экстракций степень извлечения второго компонента удовлетворяет требованию ($\mathcal{E}_{C_2} < 4$) в диапазоне $R_1 = 0.22 - 0.64$.

Определение двух компонентов неравноточное: компонент, который экстрагируется практически полностью за одну экстракцию, $R_2 \approx 1.0$, определяется с большей точностью. Если ставить задачу определения одного компонента, экстрагируемого практически полностью за одну экстракцию, то допустимая область значений степени экстракции для второго компонента достигает значений $R_{1,max} \leq 0.74$ (для двух последовательных экстракций) или $R_{1,max} \leq 0.75$ (для пяти экстракций).

Минимальная относительная погрешность для первого компонента при пяти последовательных экстракциях, $\hat{S}_{C_1}=3.36$, соответствует $R_1=0.4$. Если последнее значение оставлять постоянным, а степень экстракции второго компонента уменьшать, то погрешность определения первого компонента достигает значения $\hat{S}_{C_1}=4.0$ при $R_2=0.865$.

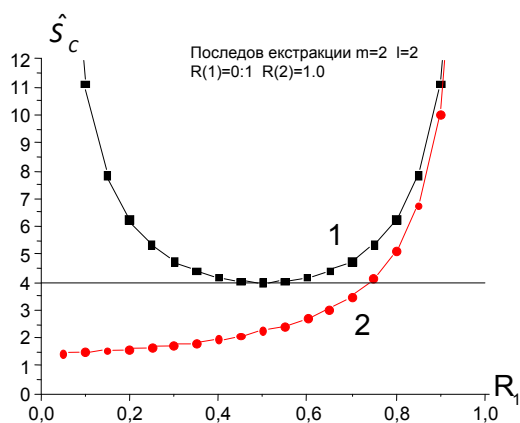
Принимая $R_2=0$ при реэкстракции и изменяя переменную R_1 в диапазоне от 0 до 1.0, получаем зависимости (рис. 1 C,D) зеркально симметричные зависимостям, представленным на рис.1 A,B).

Трехкомпонентные системы

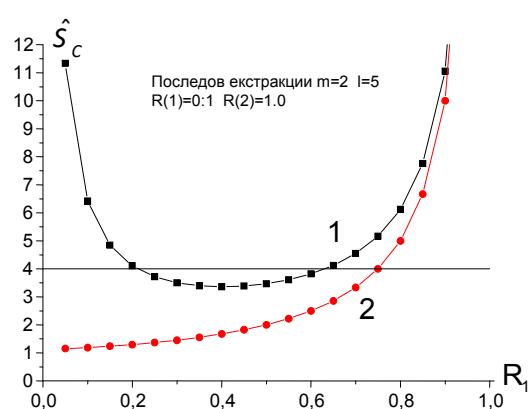
Для поиска оптимального сочетания степеней экстракции в трехкомпонентных системах проведены расчеты относительных погрешностей определения компонентов по уравнению (13). Если $R_2=0.5$, $R_3=1.0$ (A,B), минимальная погрешность определения первого компонента соответствует значениям – $R_1=0.2$, 0.8. Само значение относительной погрешности достаточно велико, как при трех последовательных экстракциях ($\hat{S}_{C_1}>20$), так и при пяти ($\hat{S}_{C_1}>10$), что указывает на невозможность определения в анализе компонента в присутствии двух других, один из которых экстрагируется полностью за первую экстракцию, а второй со степенью $R_2=0.5$. Однако, компонент, экстрагирующийся в другую фазу за одну экстракцию (в рассматриваемом случае третий компонент), можно определять в присутствии двух других. При $R_2=0.5$, $R_1 \leq 0.12$, $\hat{S}_{C_3} < 4.0$ для трех последовательных экстракций и при $R_2=0.5$, $R_1 \leq 0.5$ для пяти. При увеличении степени экстракции для второго компонента до $R_2=0.66$ (рис.2 C, D) зависимости погрешности определения первого компонента проходят ниже, чем в первом случае (рис. 2 A,B). Однако значения не достигают величин меньше 4.0, проявляя минимум в области $R_1=0.25-0.30$. Кроме того, для третьего компонента при трех последовательных экстракциях также не достигается относительная погрешность меньше 4.0, а при пяти понижается ниже четырех в ограниченной области при $R_1 \leq 0.15$.

При уменьшении R_2 до 0,15 (рис. 2 E,F) погрешности определения первого компонента неудовлетворительны, а погрешности определения третьего компонента со степенью экстракции $R_3=1.0$ при трех последовательных экстракциях меньше четырех в диапазоне $R_1=0 \div 0,48$, а при пяти – в диапазоне $R_1=0 \div 0,66$.

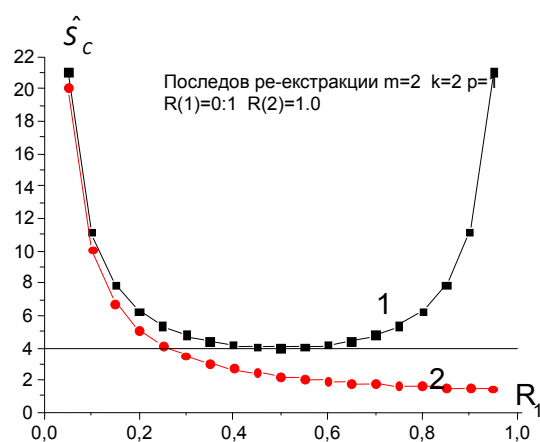
A



B



C



D

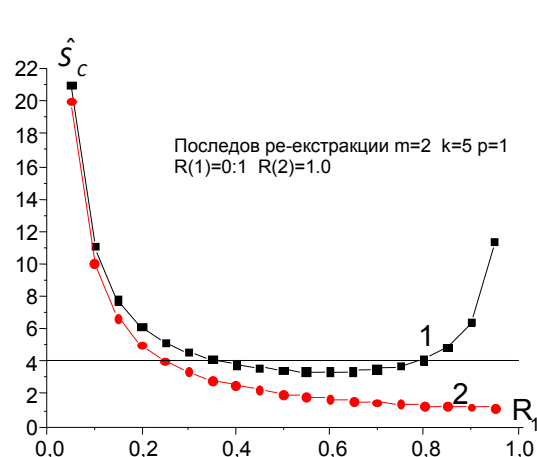


Рисунок 1. Зависимости изменения вклада экстракции в относительную погрешность определения компонентов для двухкомпонентных систем при использовании двух (A,C) и пяти (B,D) последовательных экстракций (A,B) и реэкстракций (C,D). Для компонента 1 степень экстракции – независимая переменная; для компонента 2 – $R_2=1.0$ при экстракции и $R_2=0$ при реэкстракции.

1.3 Многокомпонентный анализ при измерении аналитического сигнала в фазе, в которой компоненты находятся до экстракции или реэкстракции.

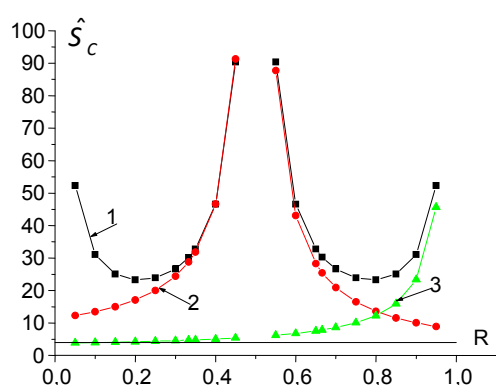
Двухкомпонентные системы. Измерение аналитического сигнала в водной фазе при экстракции или в органической фазе при реэкстракции характеризуется значительной областью приемлемых сочетаний степени экстракции компонентов. Если $R_2=0$ в системе двух уравнений при единственной реэкстракции степень экстракции первого компонента может принимать значения $R_1 > 0.35$ (рис. 3 A (1)) для определения первого компонента в двухкомпонентной системе и $R_1 > 0.30$ (рис. 3 A (2)) для определения второго компонента. При пяти последовательных реэкстракциях и $R_2=0$ степень экстракции первого компонента может принимать значения $R_1 > 0.07$

(рис. 3 В (1,2)) при определении обоих компонентов, причем погрешности определения второго компонента в широком диапазоне приемлемых значений ($R_1=0,25-1,0$) не уступают однокомпонентному определению.

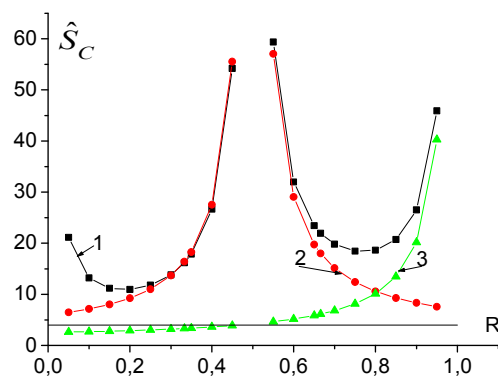
Трехкомпонентные системы.

При формировании определенной системы уравнений в трехкомпонентной системе проявляются области приемлемого сочетания степени экстракции для компонентов с $R_2=1.0$ и $R_3=0$. Для второго компонента условие: $R_1>0.3$, для третьего - $R_1<0.55$. Соответственно существует область, где сочетание степени экстракции приемлемо для двух компонентов: второго и третьего - $0,55>R_1>0.3$. Однако для первого компонента отсутствует область, в которой погрешность, обусловленная сочетанием степени экстракции трех компонентов меньше четырех (Рис. 4 А). Пять последовательных экстракций (Рис. 4 В) обеспечивают диапазон, в котором возможно определение с приемлемыми погрешностями трех компонентов $0.1<R_1<0.70$. Компонент с $R_2=1$ можно определять с вкладом экстракции в относительную погрешность меньше 4 при $0.08<R_1$, а компонент с $R_3=0$ при $R_1<0.70$.

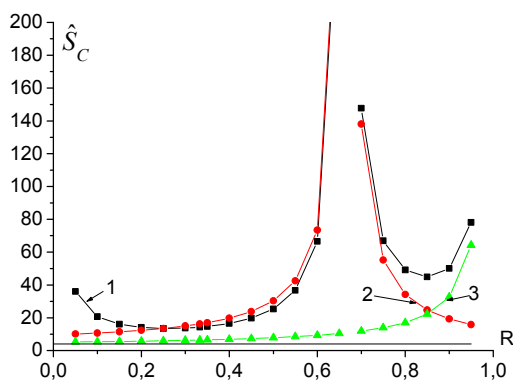
А



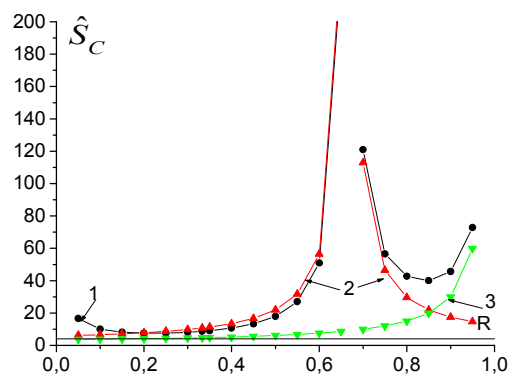
В



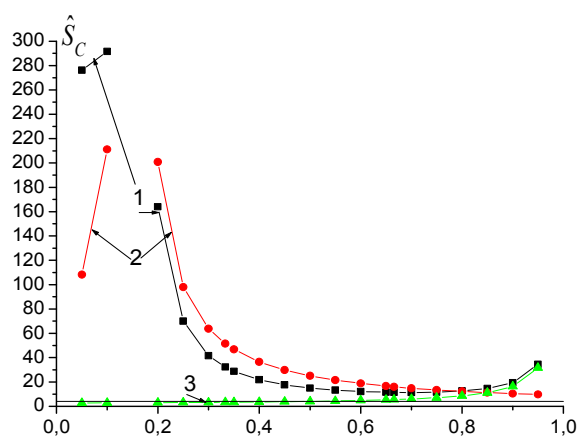
С



Д



E



F

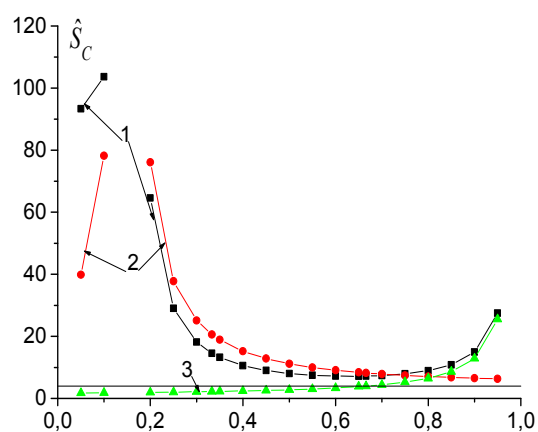
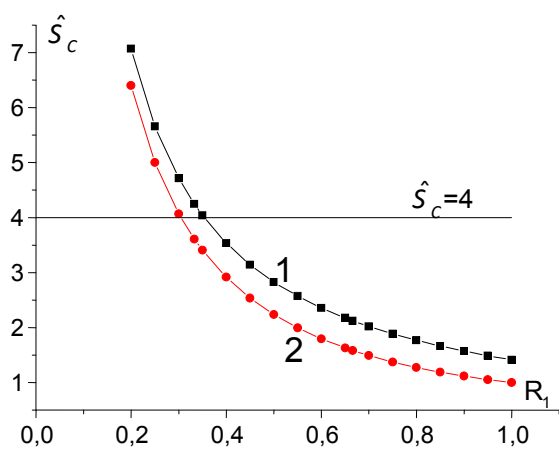


Рисунок 2. Зависимости изменения вклада экстракции в относительную погрешность определения компонентов для трехкомпонентных систем при использовании трех (A, C, E) и пяти (B, D, F) последовательных экстракций. Для компонента 1 степень экстракции – независимая переменная $R_1=0\ldots 1$; для компонента 2 – $R_2=0,5$ (A, B), $R_2=0,666$ (C, D), $R_2=0,15$ (E, F); для компонента 3 – $R_3=1,0$.

A



B

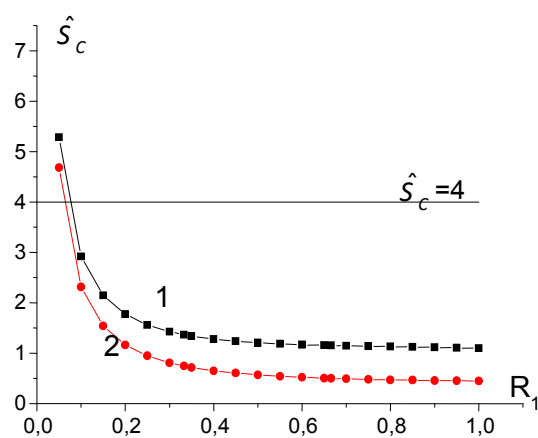
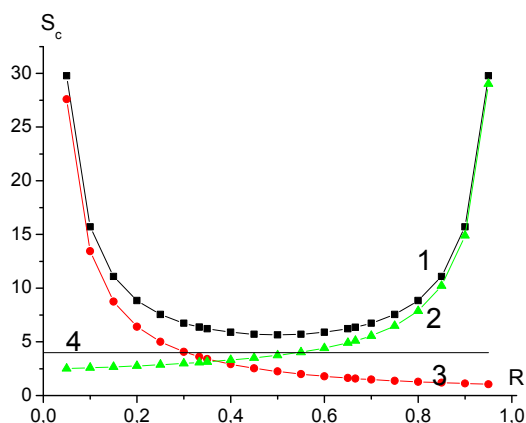


Рисунок 3. Зависимости изменения вклада экстракции в относительную погрешность определения компонентов для двухкомпонентных систем при измерении суммарного аналитического сигнала в органической фазе при использовании одной (A) и пяти (B) последовательных реэкстракций. Для компонента 1 степень экстракции – независимая переменная; для компонента 2 – $R_2=0$

A



B

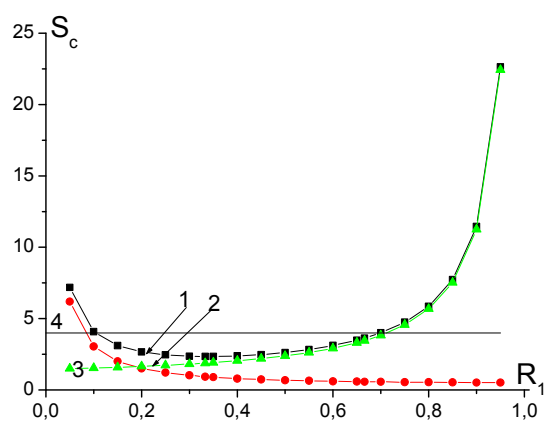
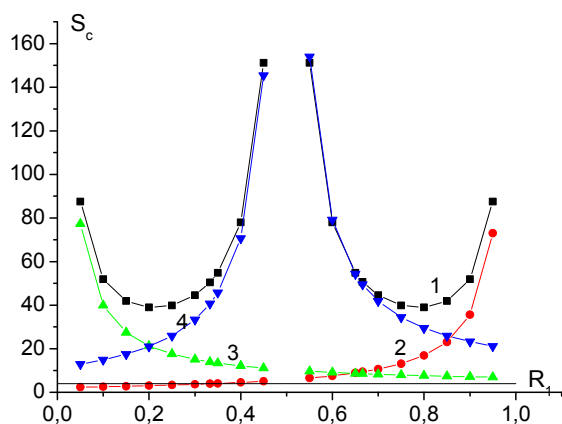


Рисунок 4. Зависимости изменения вклада экстракции в относительные погрешности определения компонентов для трехкомпонентных систем. Измерение суммарного аналитического сигнала в органической фазе при использовании двух (A) и пяти (B) последовательных реэкстракций. Для компонента 1 степень экстракции – независимая переменная; для компонента 2 $-R_2=0$, для компонента 3 $-R_3=1.0$

Четырехкомпонентные системы.

Максимальная по числу компонентов система, в которой возможно определение одного (второго компонента с $R_2=0$), является четырехкомпонентная система. При $R_3=1.0$ и $R_4=0.5$ определение второго компонента возможно в диапазоне $R_1<0.33$ при трех последовательных экстракциях и в диапазоне $R_1<0.65$ при пяти (Рис. 4.5 A,B)..

A



B

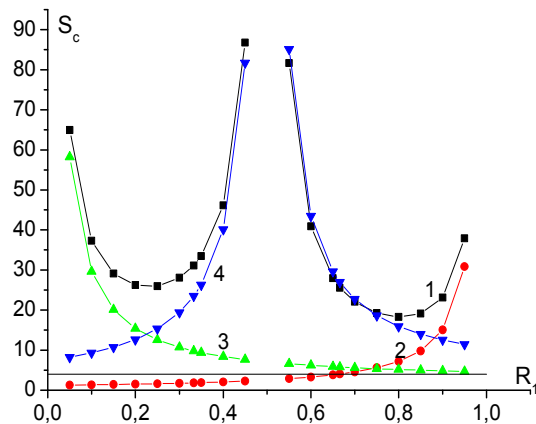


Рисунок 5. Зависимости изменения вклада экстракции в относительные погрешности определения компонентов для четырехкомпонентных систем при измерении суммарного аналитического сигнала в органической фазе при использовании трех (A) и пяти (B) последовательных реэкстракций. Для компонента 1 степень экстракции – независимая переменная; для компонентов: 2 – $R_2=0$, 3 – $R_3=1.0$, 4 – $R_4=0.5$

1.4 Соотношение коэффициентов распределения компонентов и изменение соотношения объемов фаз – параметры, модифицирующие степень экстракции нескольких компонентов.

Степень экстракции компонента зависит от коэффициента распределения и соотношения объемов двух несмешивающихся фаз. Если считать известными приемлемые значения степени экстракции компонентов в двух-четырёх компонентных системах (1.2 – 1.3) из уравнения (3) можно проявить связь между коэффициентом распределения компонента и соотношением объемов фаз

$$R(D+r)=D; \quad Rr=D(1-R) \quad D=\frac{R}{1-R}r \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что для достижения заданного значения R коэффициент распределения должен превышать значение соотношения объемов фаз более, чем в $R/(1-R)$ раз. Следовательно, если в анализе известно R_{opt} , то в зависимости от D и r минимум проходит через серию точек, для которых выполняется условие (14).

На рис. 6 показана графическая зависимость вклада экстракции в относительные погрешности определения первого компонента в двухкомпонентной системе (см. рис. 1А) от логарифмов коэффициента распределения (D) и соотношения объемов фаз (r).

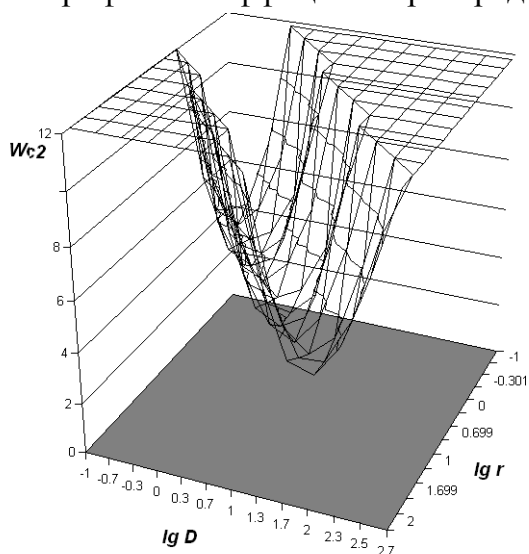


Рисунок 6. Зависимости изменения вклада экстракции в относительные погрешности определения первого компонента для двухкомпонентных систем при использовании двух последовательных экстракций. Для компонента 1 независимые переменные: коэффициент распределения (D_1) и соотношение объемов фаз (r).

Оптимальное сочетание степени экстракции компонентов анализируемой смеси описываются уравнениями равномерного распределения R_j в диапазоне $R=0 - 1.0$:

$$R_j = \frac{j}{m}, \quad (\text{при } p = 1) \quad (15)$$

$$R_j = \frac{m-j}{m-1}, \quad (\text{при } p = 0), \quad j=1 \dots m \quad (16)$$

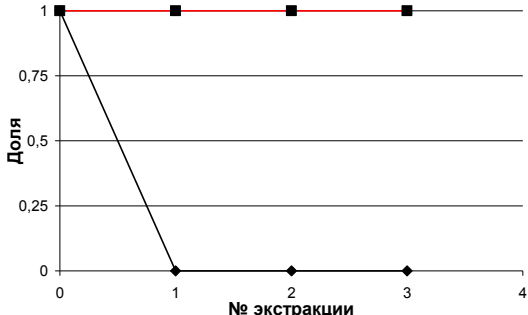
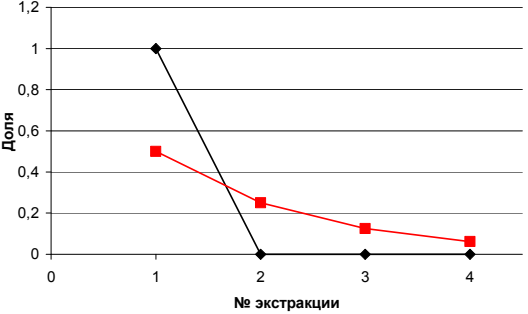
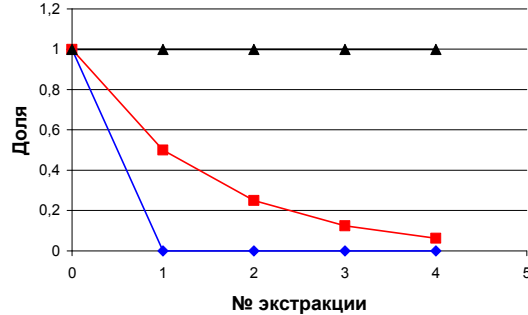
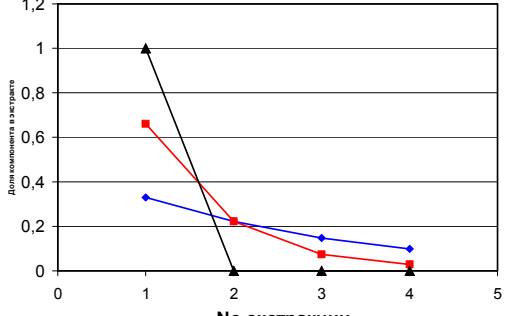
При формировании определенных систем уравнений ($l=m$) с использованием уравнений (15-16) получаем:

при $m=2, p=1$ $R_1=0.5$ $R_2=1$; $p=0$ $R_1=1$ $R_2=0$;

при $m=3, p=1$ $R_1=0.333$ $R_2=0.666$ $R_3=1.0$; $p=0$ $R_1=1.0$ $R_2=0.5$ $R_3=0$.

Оптимальные планы определения нескольких (m) компонентов и изменение долей компонентов в последовательных экстрактах представлены в табл. 2.

Таблица 2 Оптимальные планы определения нескольких (m) компонентов и изменение долей компонентов в последовательных экстрактах

m	Фаза (p), в которой измеряют АС	R_i	S_c При n=m	Зависимости долей в экстракте от номера последовательной экстракции, спектры 1-го порядка
2	0	$R_1 = 0$ $R_2 = 1.0$	$S_{c1} = 1,4$ $S_{c2} = 1$	
2	1	$R_1 = 0.5$ $R_2 = 1.0$	$S_{c1} = 4,0$ $S_{c2} = 2,23$	
3	0	$R_1 = 0$ $R_2 = 0.5$ $R_3 = 1.0$	$S_{c1} = 3.7$ $S_{c2} = 5.7$ $S_{c3} = 2.2$	
3	1	$R_1 = 0,33$ $R_2 = 0.66$ $R_3 = 1.0$	$S_{c3} = 3.7$ $S_{c2} = 5.7$ $S_{c1} = 2.2$	

2. Использование последовательных экстракций в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе

2.1 Одновременное экстракционно-фотометрическое определение ионов в виде ионных ассоциатов хлоридных комплексов с бриллиантовым зеленым на примере систем сурьма-золото и сурьма-галлий.

Экстракционно-фотометрическое определение ионов в виде ионных ассоциатов хлоридных комплексов с основными красителями используются при определении многих элементов. Типичным примером таких методик является определение сурьмы. Основной недостаток такого анализа – недостаточная селективность. Так, определению сурьмы, золота(III), таллия(III) (если не использовать предварительного их отделения) взаимно мешают при любом выборе красителя и экстрагента; при использовании HCl мешают, помимо указанных выше, галлий (III) и железо (III) [3]

Спектры поглощения ионных ассоциатов комплексных ионов идентичны, поэтому провести одновременное определение нескольких компонентов с использованием измерений при разных значениях длины волны невозможно. Однако, степень экстракции комплексных ионов в виде ионных ассоциатов зависит от концентрации кислоты в водной фазе. Используя эти отличия для разных комплексных ионов, представляется возможным сформировать систему уравнений общего вида (6):

$$\varepsilon \cdot r \sum_{j=1}^m R_j (1-R)^l c_j = A_l \quad (17)$$

где, ε - МКП ионного ассоциата при $\lambda_{\text{макс}}$, r – соотношение объемов водной и органической фаз, m - число компонентов, l - число последовательных экстрактов, c – концентрация, A – светопоглощение экстракта.

На рис. 7. [4] показаны зависимости степени экстракции двух компонентов в виде ионных ассоциатов от концентрации кислоты в водной фазе. При примерно равных концентрациях для двухкомпонентных систем оптимальными для проведения анализа являются: $R_1=0.5$; $R_2=1.0$ (см рис. 1.A). Исходя из этого, для системы Sb(V) - Au(III) выбрана кислотность - $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,3$ моль/л.

Результаты анализа бинарных модельных смесей сурьма - золото и сурьма – галлий, полученные решением системы уравнений вида (17), приведены в табл. 3 и 4. Используются две последовательные экстракции. Анализ смесей сурьма - золото проведен при таких условиях: $R_{\text{Sb}} = 0.985$, $R_{\text{Au}} = 0.530$, (см. также подпись к рис. 7), а смесей сурьма – галлий - при таких: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0$ моль/л, $c(\text{LiCl}) = 2.0$ моль/л, $c(\text{БЗ}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $R_{\text{Sb}} = 0.898$, $R_{\text{Ga}} = 0.621$, $r = 5,42$, $\lambda = 655$ нм

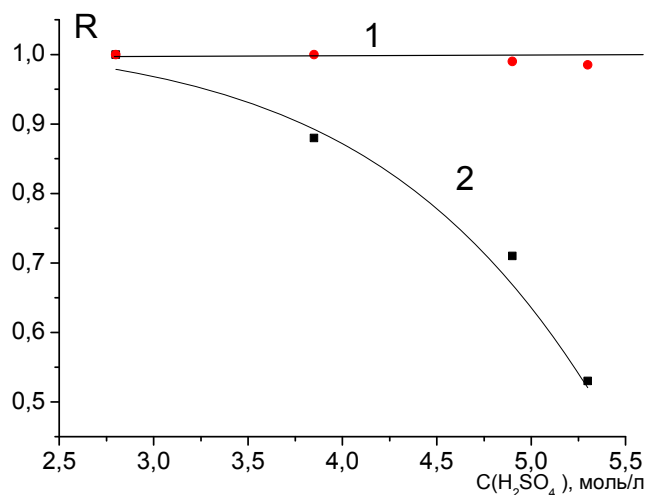


Рисунок 7. Зависимость степени экстракции (R) хлоридных комплексов сурьмы (V) и золота (III) с бриллиантовым зеленым (БЗ) в хлорбензол от кислотности водной фазы, 1 – Sb(V), 2 – Au(III). $c(\text{LiCl}) = 0.04$ моль/л, $c(\text{БЗ}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $r = 4,07$, $\lambda = 635$ нм

Таблица 3. Результаты определения Sb (V) и Au (III) в бинарных модельных смесях

№ п/п	Введено		Найдено	
	$c_{\text{Sb}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Au}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Sb}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Au}} \cdot 10^6$ моль/л
1	0.26	5.01	0.29	4.97
2	0.26	5.01	0.25	5.16
3	0.79	4.01	0.78	3.92
4	1.34	3.01	1.31	2.95
5	2.23	2.01	2.34	2.08
6	2.62	0.50	2.74	0.49

Таблица 4. Результаты определения Sb (V) и Ga (III) в бинарных модельных смесях

№ п/п	Введено		Найдено	
	$c_{\text{Sb}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Ga}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Sb}} \cdot 10^6$ моль/л	$c_{\text{Ga}} \cdot 10^6$ моль/л
1	0,11	3,05	0,16	3,14
2	0,22	2,44	0,20	2,35
3	0,44	1,83	0,33	1,90
4	0,44	1,83	0,58	1,74
5	0,55	1,23	0,44	1,32
6	0,77	0,31	0,89	0,27
7	1,10	0,62	0,98	0,51

Погрешности определения оценили по уравнению (18) как среднее отклонение от введенных концентраций:

$$S_c = \sqrt{\sum_{j=1}^N (\hat{c}_j - c_j)^2 / N}, \quad (18)$$

где c , \hat{c} - введенные и найденные концентрации компонентов.

Для системы сурьма-золото: $S_{c,Sb} = 0.7 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $S_{c,Au} = 0.8 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Для системы сурьма-галлий $S_{c,Sb} = 1.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $S_{c,Ga} = 0.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таким образом, из представленных выше результатов следует вывод о возможности определения двух компонентов с использованием отличий в степени экстракции ионных ассоциатов.

2.2 Многокомпонентный анализ смесей простейших фенолов с *n*-нитроанилином

Контроль концентраций фенола и его производных в природных и сточных водах является обязательной частью мониторинга окружающей среды. Методики фотометрического определения фенолов основаны на реакции взаимодействия их с диазотированным *n*-нитроанилином или 4-аминоантипирином [5, 6]. Методики позволяют определять суммарные количества производных фенолов в пересчете на один из них, обычно простейший фенол. Такая оценка является достаточно грубой из-за значительных отличий в коэффициентах поглощения аналитических форм разных производных. Так, в [6] указывается, что светопоглощение нитробензолазоформ крезолов по отношению к фенолу при одинаковых концентрациях составляет: 1.47 (*o*-крезол), 1.20 (*m*-крезол) и 0.21 (*n*-крезол). Кроме того, фенол и его простейшие производные обладают различной токсичностью [7]. Поэтому покомпонентное определение фенолов при их совместном присутствии целесообразно.

В данной части работы показана возможность одновременного фотометрического определения с *n*-нитроанилином нескольких простейших фенолов [8] с использованием отличий в спектрах поглощения аналитических форм и отличий в степени экстракции фенолов из водной фазы.

При определении *n*-крезола по методике [6] с *n*-нитроанилином при концентрациях $c \leq 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л выпадает осадок 2-гидрокси-5-метил-4- \square -нитроазобензола, что ограничивает рабочий диапазон. На рис. 8 приведены зависимости светопоглощения аналитических форм фенола и двух крезолов, полученные при pH=10, от pH. Осадок, образующийся с *n*-крезолом, при pH=12,5-13 растворяется. В дальнейшем измерение светопоглощения проводили в среде 0.1 моль/л КОН.

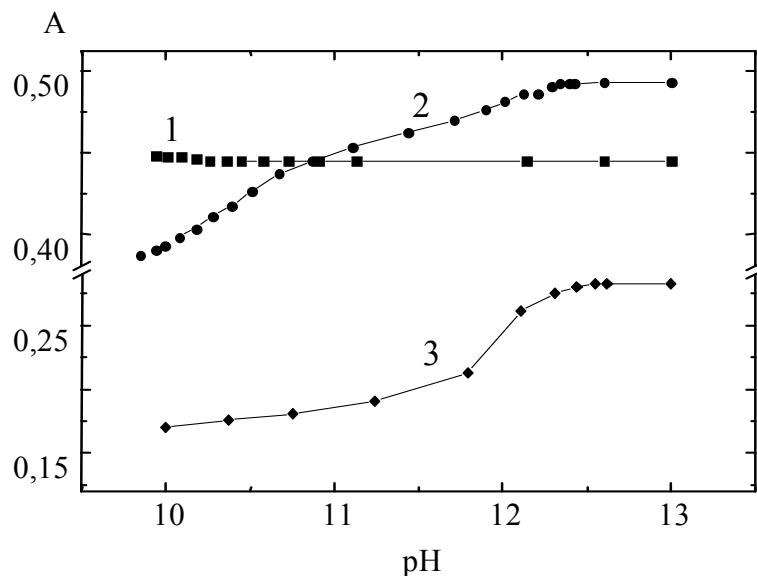


Рисунок 8. Зависимости светопоглощения *n*-нитробензолазопроизводных от pH. 1 — фенол, 2 — *m*-крезол, 3 — *n*-крезол.

Спектры поглощения аналитических форм фенола (1), *m*-крезола (2) и *n*-крезола (3) приведены на рис. 9.

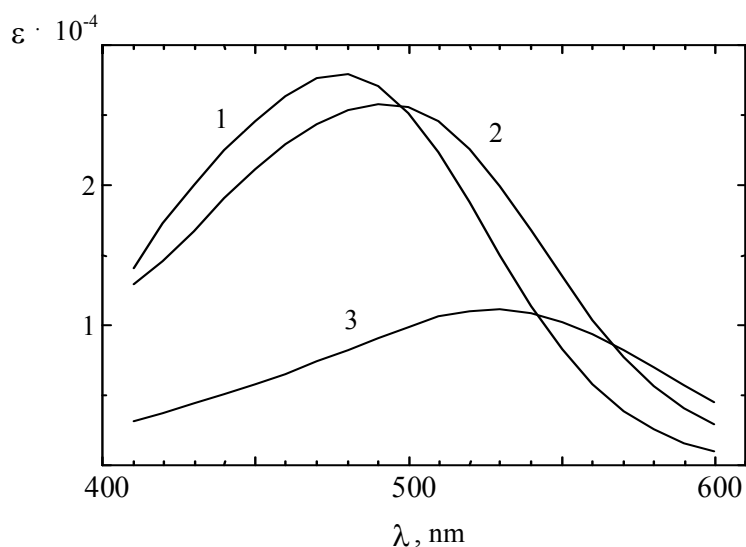


Рисунок 9. Спектры поглощения аналитических форм фотометрического определения фенолов с *n*-нитроанилином. 1 — фенол, 2 — *m*-крезол, 3 — *n*-крезол.

Как видно из рисунка, спектры поглощения смещены друг относительно друга и можно проводить одновременное определение фенолов по суммарному светопоглощению их *n*-нитробензолазо-производных. Расчет концентраций проводили решением системы уравнений вида (10) с использованием линейного МНК (17 – 19):

$$EC=A \quad (17)$$

$$C=(E^T E)^{-1} E^T A=KA \quad (18)$$

$$S_{Cj}^2 = W_{jj} S_A^2 \quad (19)$$

$$S_A^2 = \frac{1}{n-m} (EC - A)^T (EC - A), \quad (20)$$

где матрицы МКП - $E(n,m)$, концентраций - $C(m,1)$ и светопоглощений - $A(n,1)$; S_{Cj}^2 , S_A^2 - дисперсия концентраций и светопоглощения; n —число уравнений (длин волн); m —число компонентов.

В табл. 5 (строки 1—6) приведены результаты определения фенолов в бинарных модельных смесях. Расчет концентраций проводили по результатам измерений при 5-6 оптимальных длинах волн, выбранных в соответствии с критерием $W_{jj}=\min$ [10] —для пары фенол —*n*-крезол —560—600 нм и *m*-крезол —*n*-крезол —460, 540—570, 600 нм. Для бинарной смеси фенол —*m*-крезол использовали измерения в диапазоне 420—600 нм с шагом по спектру 10 нм ($n=19$) из-за неустойчивости результатов при $n=5—6$, обусловленной подобием их спектров поглощения. Среднеквадратичные погрешности анализа бинарных смесей не превышают 5%.

Таблица 5. Результаты анализа искусственных смесей фенолов.

№ п/п	Введено с 10^5 , моль/л			Найдено с 10^5 , моль/л					
	фенол	<i>m</i> -крезол	<i>n</i> -крезол	фенол		<i>m</i> -крезол		<i>n</i> -крезол	
				с	S_c	с	S_c	с	S_c
1	2.01	2.09	-	2.36	0.07	2.14	0.08	.-	-
2	1.00	3.13	-	1.35	0.07	3.24	0.08	-	-
3	2.01	-	5.00	1.71	0.07	-	-	5.00	0.05
4	3.01	-	2.50	2.9	0.1	-	-	2.37	0.06
5	-	2.09	5.00	-	-	2.19	0.09	5.12	0.14
6	-	3.13	2.50	-	-	3.42	0.05	2.37	0.07
7	1.67	1.74	4.16	1.64	0.08	1.69	0.15	3.9	0.2

Одновременное определение трех фенолов по спектрам поглощения дает систематически смещенные результаты. Величину систематических погрешностей можно уменьшить, если сформировать план измерений для замкнутой системы с изменением соотношения концентраций определяемых компонентов. Такие изменения в анализируемой системе можно провести, если использовать последовательные экстракции. Анализу подвергают водную фазу до и после последовательных экстракций. Система уравнений вида (17) дополняется уравнениями после экстракций вида (15). В качестве органического растворителя использовали четыреххлористый углерод. Коэффициенты распределения (D) фенолов между водой и CCl_4 измеряли по

растворам индивидуальных компонентов при $pH=3$, а степень экстракции рассчитывали по уравнению (3).

$D(\text{фенол})=0.47$; $D(\text{м-крезол})=1.82$; $D(\text{п-крезол})=1.98$

Поскольку коэффициенты распределения фенола и м-крезола отличаются более чем в 3 раза, использование двух последовательных экстракций позволило одновременно определить фенол и два крезола. Результаты анализа представлены в табл. 5 (строка 7). Погрешности определения не превышают 10%.

2.3 Одновременное экстракционно-спектрофотометрическое определение нитрофенолов в водах [9]

Несмотря на то, что нитрофенолы (НФ) относят к токсичным соединениям и для них известны ПДК в природных водах, простой и надежной методики фотометрического определения нитрофенолов к настоящему времени нет.

Цель этой части работы - разработать методику одновременного экстракционно-фотометрического определения трех (о-, м-, п-) моонитрофенолов (НФ) и трех (α -, β -, γ -) динитрофенолов (ДНФ).

В основу методики положено экстракционное концентрирование из кислой среды, реэкстракция в водную фазу и измерение суммарного светопоглощения водных реэкстрактов.

На рис. 10, 11 приведены зависимости степени экстракции в бутилацетат нитрофенолов и динитрофенолов от pH при соотношении объемов фаз $r = V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}} = 66.7$. Такое соотношение имеет место, если из 1 л анализируемой воды проводить извлечение НФ порциями органического растворителя объемом 15 мл. Как видно из рис. 11, практически количественное извлечение всех НФ достигается тремя последовательными экстракциями при $pH < 3$. Если определению подлежат только МНФ, то концентрирование можно проводить при $pH = 6 - 7$.

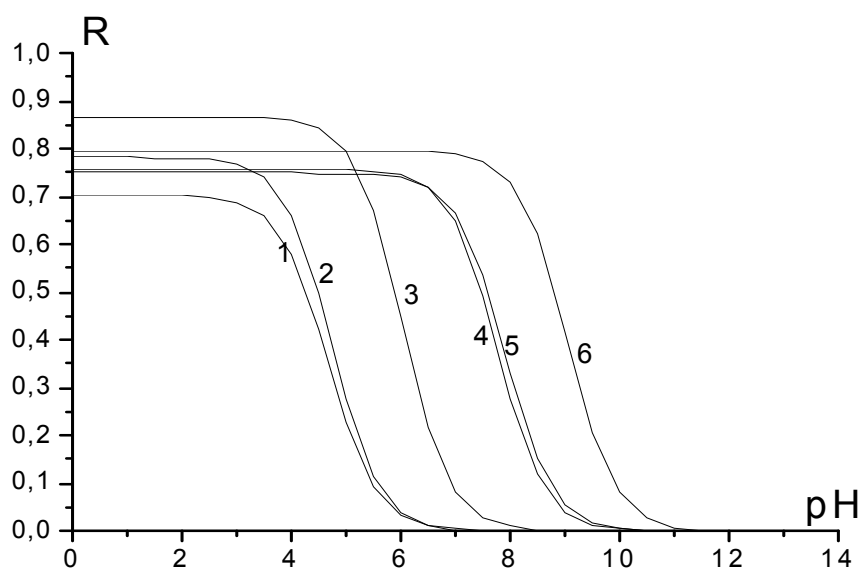


Рисунок 10. Зависимость степени экстракции нитрофенолов и динитрофенолов от рН при однократной экстракции и соотношении объемов фаз 67:1 .

1 - □□ДНФ, 2 α□ДНФ, 3 - □□□ДНФ, 4- м-НФ, 5- о-НФ, 6- п-НФ

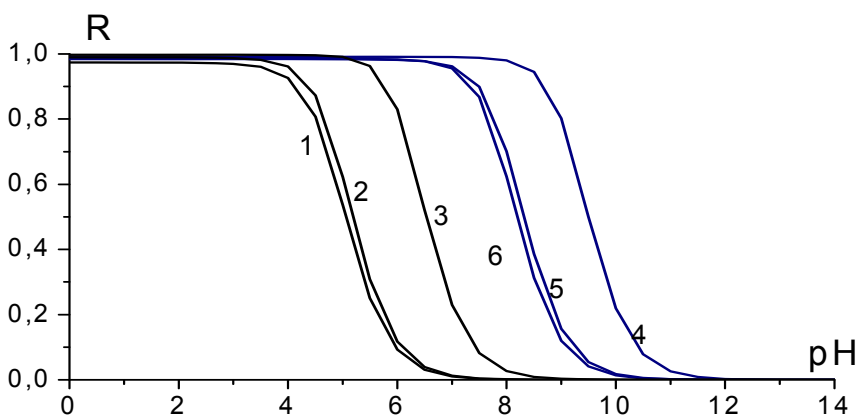


Рисунок 11. Зависимость степени экстракции нитрофенолов и динитрофенолов от рН при трех последовательных экстракциях и соотношении объемов фаз 67:1 .

1 - □□ДНФ, 2 α□ДНФ, 3 - □□□ДНФ, 4 м-НФ, 5-о-НФ, 6-п-НФ

На рис. 12 приведены спектры поглощения нитрофенолят-ионов в воде.

Одновременное спектрофотометрическое определение шести компонентов в водном реэкстракте характеризуется неудовлетворительными метрологическими характеристиками, поэтому в методике используется частичное групповое их разделение.

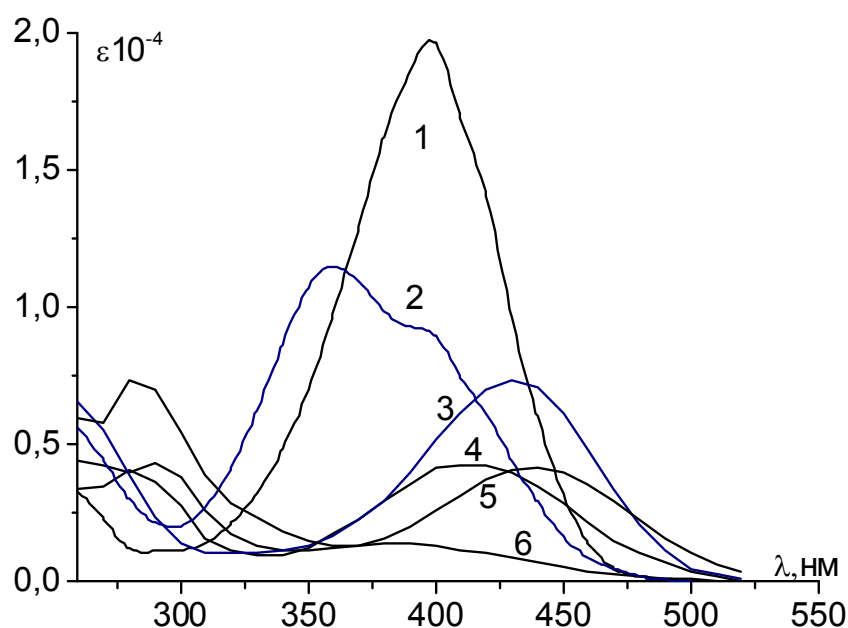


Рисунок 12. Спектры поглощения нитрофенолят-ионов в воде
1 *p*-НФ, 2 α -ДНФ, 3 β -ДНФ, 4 *o*-НФ, 5 γ -ДНФ, 6 *m*-НФ

На рис. 13 представлены зависимости степени реэкстракции НФ от рН при $r = 0.2$. Объем объединенного экстракта доводят до 50 мл, реэкстракцию проводят в 10 мл при рН= 8.0. Вторую реэкстракцию проводят при рН=10.5. Третья реэкстракция при рН = 13 - 13.5 позволяет получить в водном растворе смесь трех МНФ. Измеряя суммарные светопоглощения реэкстрактов 1 и 3, можно определить концентрации ДНФ (в 1-м реэкстракте) и МНФ - в 3-м реэкстракте, и, зная степень реэкстракции ДНФ при первой реэкстракции, а МНФ - при второй, можно рассчитать концентрации всех нитрофенолов в анализируемой воде.

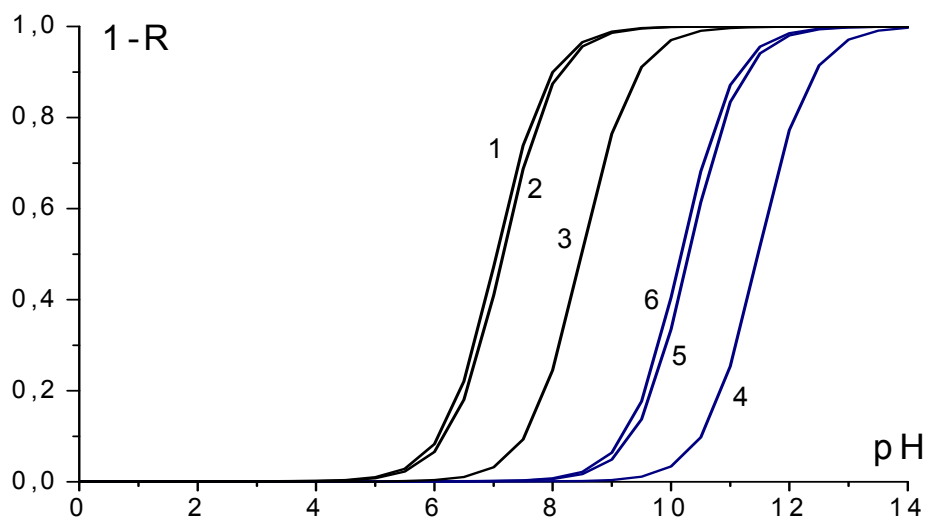


Рисунок 13. Зависимость степени извлечения от pH при однократной извлечении. Соотношение объемов фаз 1:5. 1- $\square\square$ -ДФ, 2 $\alpha\square$ -ДФ, 3 - $\square\square\square$ -ДФ, 4 м-ДФ, 5-о-ДФ, 6-п-ДФ

В табл. 6 приведены результаты анализа модельных смесей. Методика позволяет определять концентрации нитрофенолов в воде на уровне ПДК для природных водоемов.

Однако вследствие возможного влияния неизвестных примесей органических соединений, особенно в ближней УФ области, по-нашему мнению, методика применима только для сточных вод, состав которых ориентировочно известен.

Мешающее влияние многих органических примесей можно устранить изменением pH при извлечении и извлечением примесей в условиях сохранения определяемых веществ в экстракте.

Таблица 6. Результаты анализа модельной смеси нитрофенолов в воде .

Вещество	Введено c , мкмоль/л	Найдено		ПДК, мкмоль/л
		c , мкмоль/л	S_r	
о-ДФ	0.38	0.43	0.05	0.43
м-ДФ	0.42	0.45	0.02	0.43
п-ДФ	0.14	0.12	0.08	0.14
\square -ДФ	0.16	0.15	0.07	0.16
\square -ДФ	0.20	0.16	0.07	?
\square -ДФ	0.14	0.15	0.07	?

2.4. Многоступенчатая экстракция при одновременном экстракционно-фотометрическом определении анионных ПАВ

Фотометрическое определение анионных ПАВ основано на образовании устойчивых ионных ассоциатов (ИА) с рядом катионных красителей или катионных комплексов. ИА экстрагируются органическими растворителями. В большинстве случаев спектры поглощения ИА, образуемых отдельными анионными ПАВ разных классов и тем более принадлежащими к одному классу гомологов с разной длиной углеводородного радикала, практически одинаковые. В этом случае определяют общую концентрацию ПАВ в пересчете на один из представителей.

Одновременное определение нескольких различных анионных ПАВ при совместном присутствии может быть осуществлено при эффективном варианте модификации суммарного аналитического сигнала компонентов смеси, позволяющим получить как можно более существенные отличия во вкладах индивидуальных компонентов. При одновременном фотометрическом определении анионных ПАВ такие возможности дает использование катионного красителя родамина 6Ж [10]. Ионные ассоциаты родамина 6Ж с анионными ПАВ в неполярном растворителе (CCl_4) димеризуются. Это обуславливает отличия в спектрах поглощения ИА ПАВ разных классов с красителем.

Различная длина и структура углеводородного радикала анионных ПАВ обуславливает отличия в гидрофобности ионных ассоциатов и, как следствие, разные коэффициенты распределения между водой и органическим растворителем. Поэтому представляет интерес изучить возможность одновременного определения анионных ПАВ с катионокрасителем при использовании многоступенчатых, последовательных экстракций ИА в растворитель [11].

На рис. 14 приведен пример определения градуировочных характеристик – долей извлечения (α_p) – для додецилсульфата (АС-12) при двух разных общих концентрациях. Градуировочные параметры рассчитывают по уравнениям:

$$\alpha = \frac{A_p}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad \varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{C} \quad (21)$$

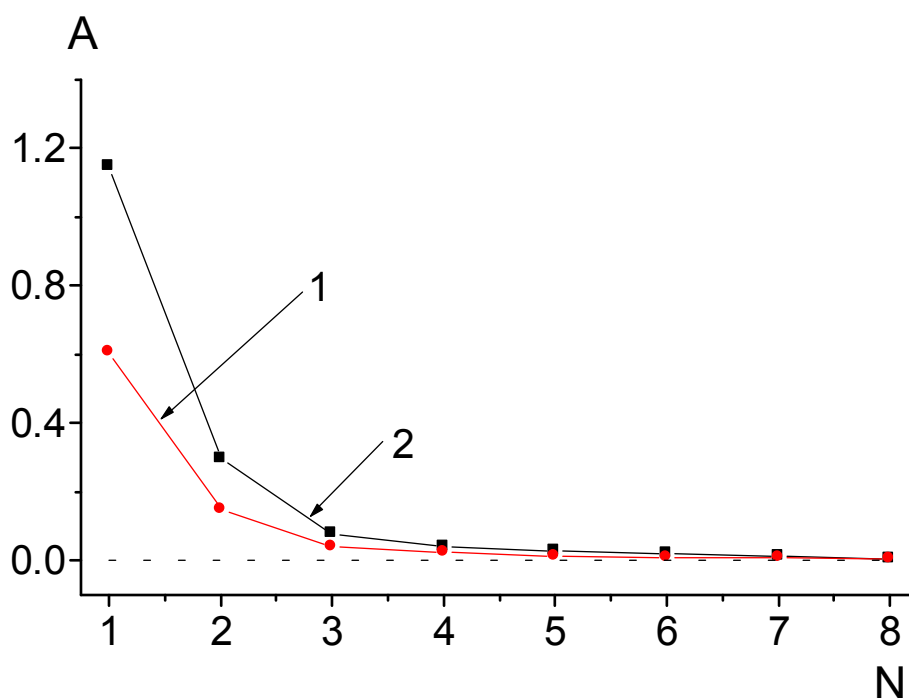


Рисунок 14 Зависимости светопоглощения последовательных экстрактов в CCl_4 ионных ассоциатов родамина 6Ж с додецилсульфатом при разных концентрациях.
 1- $C(AC-12)=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л 2- $C(AC-12)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

На рис. 15 показаны зависимости долей ИА для гомологов-алкилсульфатов с длиной радикала C_{12} и C_{14} от номера последовательных экстракций. Додецилсульфат и тетрадецилсульфат (АС-14) проявляют значимые отличия в степенях экстракции. Уже две последовательные экстракции позволяют сформировать систему двух уравнений, в которых преобладание вкладов от двух компонентов меняет порядок.

Аналогичные зависимости для гомологов-алкилсульфонатов представлены на рис. 16. Зависимости для алкилсульфонатов с меньшей длиной радикала подобны, и их одновременное определение данным методом невозможно. Для децилсульфоната (AS-10) и тридецилсульфоната (AS-13) отличия в зависимостях достаточно существенны, чтобы проводить их определение в двухкомпонентной смеси.

Результаты анализа модельных смесей АС-12 и АС-14, AS-10 и AS-13 приведены в табл. 7. В первом случае погрешность определения составила порядка 30%, во втором — не более 20 %.

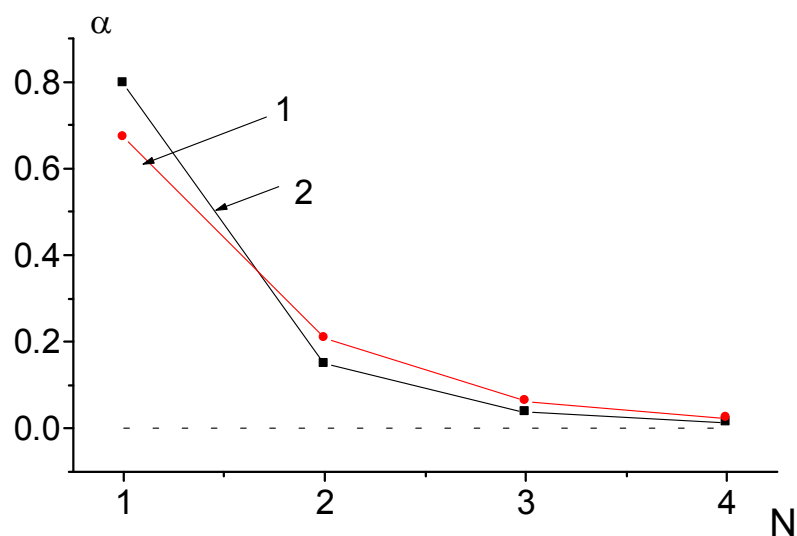


Рисунок 15 Зависимости долей общих концентраций ионных ассоциатов АПАВ с родамином 6Ж от номера последовательной экстракции.

1 - \square (AC-14), 2 - \square (AC-12) $V_{org} = 20$ мл, $V(H_2O) = 25$ мл

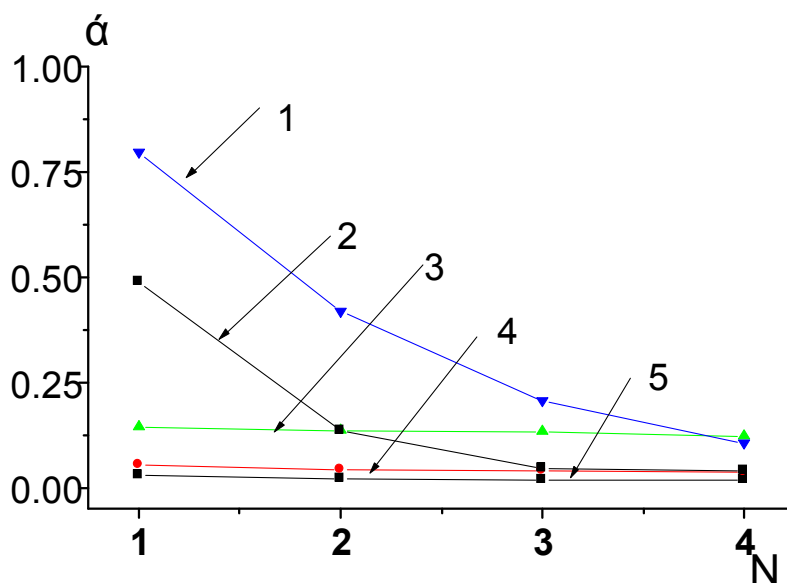


Рисунок 16 Зависимости долей общих концентраций ионных ассоциатов АПАВ с родамином 6Ж от номера последовательной экстракции.

1 - \square (AS-10), 2 - \square (AS-13), 3 - \square (AS-8), 4 - \square (AS-6),
5 - \square (AS-5). $V_{org} = 20$ мл, $V(H_2O) = 25$ мл

Таблица 7. Результаты анализа модельных двухкомпонентных смесей

№	Компонент	Введено	Найдено	
		$c \cdot 10^5$, моль/л	$c \cdot 10^5$, моль/л	$s_c \cdot 10^5$ моль/л
1	АС-12	5,0	6,4	0,24
	АС-14	5,0	3,6	0,26
2	АС-10	4,0	3,2	0,13
	АС-13	6,0	7,2	0,24

Для оценки компонентности системы ИА в органическом растворителе могут быть использованы последовательные реэкстракции. При многоступенчатой реэкстракции измерения суммарного светопоглощения можно проводить в обеих фазах. Такой вариант более информативен и может обеспечивать повышение точности одновременного определения по сравнению с многоступенчатой экстракцией.

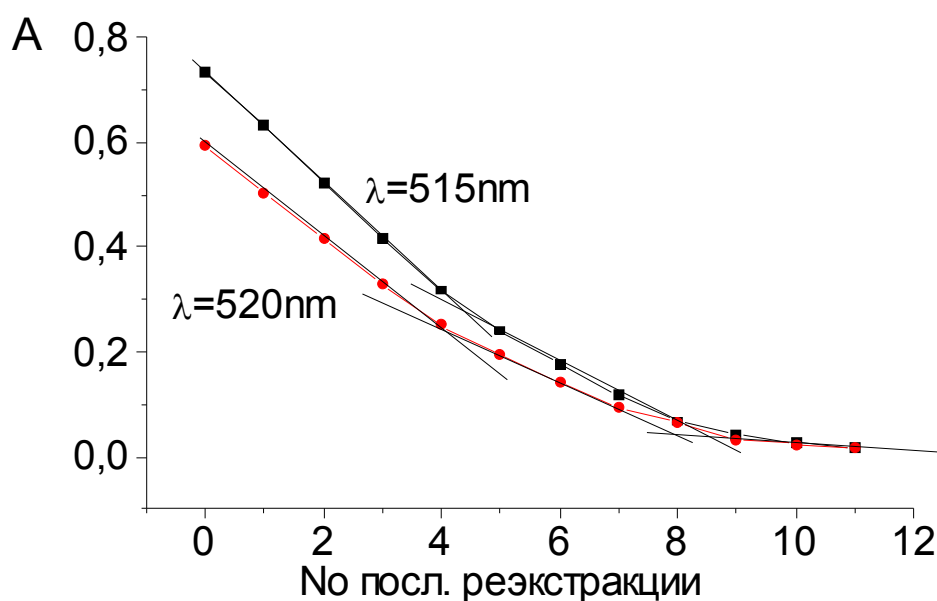


Рисунок 17 Зависимость светопоглощения экстрактов ИА додецил- и тетрадецилсульфата с родамином 6Ж от числа реэкстракций.

Рис. 17 показывает зависимости светопоглощения экстрактов ИА двух гомологов-алкилсульфатов с родамином 6Ж от числа реэкстракций (при строго фиксированном соотношении объемов органической и водной фаз). Число изломов на графике соответствует числу компонентов (разных ИА). Первым реэкстрагируется ассоциат АС-12, как менее гидрофобный, а затем ассоциат АС-14.

Само собой разумеется, что к анализу технических смесей анионных ПАВ эти приемы малоприменимы, поскольку технические смеси ПАВ содержат

углеводородные радикалы $C_8 - C_{16}$. Однако, можно по виду зависимости ответить на вопрос, какие радикалы преобладают в технической смеси: меньше C_{12} или больше.

Выводы

1. Систему уравнений, описывающую суммарный аналитический сигнал нескольких компонентов в любой фазе после известного числа последовательных экстракций и реэкстракций, можно представить в общем виде одним уравнением с использованием пяти текущих индексов: компонента, длины волны, фазы, последовательной экстракции и последовательной реэкстракции.
2. Наименьшие погрешности одновременного определения концентраций компонентов с использованием многоступенчатой экстракции в многокомпонентных системах достигаются, когда степени экстракции равномерно распределены в диапазоне $0 \dots 1.0$; $R_j = j/m$ - при измерении аналитического сигнала в экстракте или реэкстракте; $R_j = (m-j)/(m-1)$ - при измерении аналитического сигнала в исходной фазе до экстракции или реэкстракции.
3. Последовательные экстракции и изменение степени экстракции от концентрации H_2SO_4 позволяют с удовлетворительной точностью определять концентрации бинарных смесей ионных ассоциатов хлоридных комплексов $SbCl_6^-$, $AuCl_4^-$ и $GaCl_4^-$ с бриллиантовым зеленым. Для системы $Sb-Au$ - $S_{C,Sb} = 0.7 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $S_{C,Au} = 0.8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, для системы $Sb-Ga$ - $S_{C,Sb} = 1.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $S_{C,Ga} = 0.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
4. Совместное использование спектров поглощения и отличий коэффициентов распределения фенола, *m*-крезола и *n*-крезола между водой и CCl_4 при двух последовательных экстракциях позволяет одновременно определять три простейших фенола со стандартными отклонениями: $0.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л (фенол); $1.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (*m*-крезол); $2.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (*n*-крезола).
5. Последовательные экстракции и реэкстракции позволяют сконцентрировать, разделить на группы и определить по спектрам поглощения три моно-нитрофенола и три ди-нитрофенола для концентраций на уровне ПДК с относительными стандартными отклонениями $s_f = 0.02 \div 0.08$.
6. Последовательные экстракции в CCl_4 и реэкстракции ионных ассоциатов анионных ПАВ с родамином 6Ж обеспечивают возможность одновременного определения двух ПАВ-гомологов одного класса.

Литература

1. Золотов Ю.А Основы аналитической химии, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2000 с.363.
2. Дрозд А.В. Метрологические характеристики многокомпонентного анализа при использовании многоступенчатой экстракции. Журн. аналит. химии. — 1998. — № 3. с

3. Киш П.П. , Онищенко Ю.К., Погойла И.И. Журн. аналит. химии, 1973. т.28, №9, с. 1746-1750.
4. Дрозд А.В., Берхоер Є.В. Одновременное экстракционно-фотометрическое определение ионов в виде ионных ассоциатов с бриллиантовым зеленым на примере систем сурьма — золото и сурьма –галлий – Вестник Харьк. ун-та. – 1997. - №1 с.72-76.
5. Лурье Ю.Ю. В кн.: Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. С. 370-382.
6. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Под. ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия. 1975. С. 120-122.
7. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. Под. ред. М.Я.Белоусовой, Т.В.Авгуль и др. М.: Наука. 1987. С. 55-59.
8. Дрозд А.В., Климова И.В. Одновременное фотометрическое определение нескольких простейших фенолов с использованием *n*-нитроанилина. Вестник Харьк. ун-та. – 1997. - №1 с60-64.
9. Дрозд А.В., Моисеева И.В. Одновременное экстракционно-фотометрическое определение нитрофенолов в сточных водах с использованием последовательных экстракций / В сб.: Тез. докл. Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-96». - Краснодар, 1996. - с.212-213.
10. Дрозд А.В., Климов В. Г., Моисеева И. В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение анионных ПАВ с родамином 6Ж. Зав. лаборатория. — 1998. — № 5. с(3)
11. Дрозд А.В., Климов В.Г., Макац Т.С. Многоступенчатая экстракция при одновременном фотометрическом определении анионных ПАВ/ В сб.: Тез. докл. Всеукраинской (с международным участием) конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Н.П. Комаря – Харьков, 2000, - с.174.



Анатолий Васильевич Дрозд (1952 г. рождения) окончил химический факультет Харьковского государственного университета в 1975 г. В 1985 году под руководством доцента И.Г. Перькова защитил кандидатскую диссертацию “Разработка и метрологическое обоснование методик совокупного определения концентраций компонентов в промышленных и других материалах”.

С 1980 г. работал ассистентом, а с 1988 г по настоящее время – доцентом кафедры химической метрлогии

Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

Соавтор 3 авторских свидетельств, 3 патентов, более 45 статей, более 60 тезисов докладов, 3 учебных пособий. Соавтор и руководитель нескольких научно-исследовательских проектов, получивших финансирование украинских и международных организаций. Область научных интересов – разработка, обоснование и оптимизация многокомпонентного анализа неселективными методами